

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-021210

(43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl. H01C 7/04

(21)Application number : 03-168437

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1991

(72)Inventor : FUKUYAMA JUNICHI  
KUBOTA ITARU

## (54) COMPOSITION FOR THERMISTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce characteristic change in a thermistor with time by adding at least one kind of oxides of niobium, tantalum and tungsten elements.

CONSTITUTION: As for a thermistor composition, at least one of oxides of niobium, tantalum and tungsten elements is added to a main component consisting of oxides of manganese, cobalt, nickel and copper elements by 0.05-50mol%, reduced to the main component element base. By this, a thermistor composition whose specific resistance is 100  $\Omega$ .cm or less and whose resistance change rate at 125° C is 5% or less and which is excellent in characteristic with time is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2572313

[Date of registration] 24.10.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 24.10.1999

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-21210

(43) 公開日 平成5年(1993)1月29日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H01C 7/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7371-5 E

審査請求 未請求 請求項の数1

(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-168437

(22) 出願日 平成3年(1991)7月9日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 福山 淳一

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘

電株式会社内

(72) 発明者 久保田 格

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘

電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 北村 欣一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 サーミスタ用組成物

(57) 【要約】

【目的】 比抵抗が $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、かつ抵抗変化率が小さい経時特性に優れたサーミスタ用組成物。

【構成】 マンガン、コバルト、ニッケルおよび銅の各酸化物から成る主成分にニオブ、タンタルおよびタングステンの各酸化物のうち少なくとも1種を添加した組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マンガン、コバルト、ニッケルおよび銅のそれぞれの元素の酸化物からなる主成分に、ニオブ、タンタル及びタングステンのそれぞれの元素の酸化物のうちの少なくとも1種をその元素に換算して、前記主成分の元素に対して0.05～50モル%添加したことを特徴とするサーミスタ用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、温度測定用サーミスタ、温度補償用サーミスタ、ラッシュ電流防止用サーミスタ等に用いるサーミスタ用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種のサーミスタ用組成物として、マンガン、コバルト、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属の酸化物のうち2種以上を選択し、所定の配合比で混合した原料を900～1400℃で焼成して得られた複合酸化物セラミックスが知られている。また、この種のサーミスタ組成物においては、比抵抗の低いサーミスタ用組成物が要望されており、特に、マンガン(Mn)に対して原子価制御を目的に銅(Cu)を添加することにより低抵抗化したMn-Cu系酸化物を主成分とするもの、例えばMn-Co-Cu系酸化物、Mn-Ni-Cu系酸化物、Mn-Co-Ni-Cu系酸化物が多く使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような酸化銅を含む複合酸化物セラミックスは、(複合酸化物中の酸化銅の添加量が多くなると)抵抗値の経時変化、即ち抵抗変化率が大きくなるという問題点を有する。この原因を解明するために様々な研究がなされ、その原因として、複合酸化物セラミックス素子内の金属元素が雰囲気中の温度または酸素分圧に依存しながら不安定に価数を変えることが挙げられている。この中で特にCuは還元されやすく、サーミスタの経時変化に最も影響を与えていると推定されている。本発明は、かかる問題点を解消したサーミスタ用組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のサーミスタ用組成物は、マンガン、コバルト、ニッケルおよび銅のそれぞれの元素の酸化物からなる主成分に、ニオブ、タンタル及びタングステンのそれぞれの元素の酸化物のうちの少なくとも1種をその元素に換算して、前記主成分の元素に対して0.05～50モル%添加したことを特徴とする。上記ニオブ、タンタル及びタングステンのそれぞれの元素の酸化物のうちの少なくとも1種の添加割合を前記範囲内としたのは、該範囲を外れると温度125℃における抵抗変化率が小さくならないからである。

## 【0005】

【作用】ニオブ、タンタル及びタングステンのそれぞれの元素の酸化物のうちの少なくとも1種を添加することにより、Mn-Co-Ni-Cu系複合酸化物中の特にCuの還元を抑制し、経時変化が少ないサーミスタを作成する。

## 【0006】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例を比較例と共に説明する。まず原料として、純度99.9%以上の酸化マンガン(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化コバルト(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ニッケル(NiO)及び酸化銅(CuO)、五酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、五酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、三酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)をそれぞれ用意した。試料の作成にあたって、各原料を表1に示す組成比(組成比:各酸化物中の元素のモル数とした)となるように秤量した。次に、これらをウレタンボールを玉石としたボールミルによって15時間湿式混合した。この混合物を磁製ルツボ中で温度900℃で2時間仮焼した後、再度、前記ボールミルにより湿式粉碎し、粉碎後の粉末にバインダーとしてポリビニルアルコールを加えて混合造粒し、これを乾式成型プレスを用いて直径6mm、厚さ1mmの円板状に成型した。得られた成形体をアルミナセッター上で、温度950～1050℃で2時間の焼成を施し、サーミスタ磁器を作成した。作成されたサーミスタ磁器の表裏面にAg-Pd電極材料ペーストを塗布した後、温度850℃で焼き付けて電極を形成し、該電極上に共晶半田にてリード線付けを行なった。

【0007】こうして作成された表裏面に電極を備えた各サーミスタ素子の夫々について、温度25℃における抵抗値(R<sub>25</sub>)と、温度85℃における抵抗値(R<sub>85</sub>)を測定し、測定値から比抵抗、サーミスタ定数B、抵抗変化率(経時特性)を求めたところ、表1に示すような結果が得られた。尚、比抵抗は温度25℃における抵抗値(R<sub>25</sub>)と焼結体の形状(直径、厚み)により求めた。また、サーミスタ定数Bは温度25℃における抵抗値(R<sub>25</sub>)と、温度85℃における抵抗値(R<sub>85</sub>)から次式により求めた。

$$1/nR_{25}(\Omega) - 1/nR_{85}(\Omega)$$

$$\text{サーミスタ定数B(K)} = \frac{1/298.15(K) - 1/358.15(K)}{1/298.15(K) - 1/358.15(K)}$$

また、抵抗変化率(経時特性)は、温度25℃で抵抗値(R<sub>25A</sub>)を測定した試料を温度125℃に維持した恒温槽中に1000時間放置した後、該試料の抵抗値(R<sub>25B</sub>)を温度25℃で再度測定し、放置前後の抵抗値の変化率を次式により求めた。

$$R_{25B} - R_{25A}$$

$$\text{抵抗変化率(\%)} = \frac{R_{25B} - R_{25A}}{R_{25A}} \times 100$$

## 【0008】

## 【表1-1】

表1-1

試料 No.	主成分 組成比 (モル%)				添 加 物 (添加モル%)	比抵抗 $\rho_{25}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	B定数 (K)	抵抗変 化率(%)
	Mn	Co	Ni	Cu				
1	62.5	15.6	15.6	6.3	Nb 3.3	33.8	3060	+ 3.1
2	15.6	62.5	15.6	6.3	" "	93.8	2630	+ 1.8
3	31.3	31.2	31.2	6.3	" "	39.2	2760	+ 2.0
4	31.2	15.6	46.9	6.3	" "	28.3	2430	+ 3.8
5	15.6	15.6	62.5	6.3	" "	95.0	2370	+ 3.9
6	66.7	8.3	8.3	16.7	" "	5.2	2550	+ 3.3
7	37.5	37.5	8.3	16.7	" "	11.2	2880	+ 2.6
8	8.3	66.7	8.3	16.7	" "	35.2	1990	+ 2.9
9	27.8	27.8	27.7	16.7	" "	51.6	2620	+ 3.9
10	37.5	8.3	37.5	16.7	" "	2.5	1960	+ 4.3
※11	46.9	31.2	15.6	6.3	0	31.0	2950	+19.2
※12	"	"	"	"	Nb 0.03	30.8	2960	+11.4
13	"	"	"	"	" 0.05	31.0	2970	+ 2.8
14	"	"	"	"	" 0.15	31.2	2990	+ 2.4
15	"	"	"	"	" 0.33	30.8	3010	+ 2.5
16	"	"	"	"	" 0.5	32.4	3030	+ 1.8
17	"	"	"	"	" 1.5	31.4	3050	+ 1.5
18	"	"	"	"	" 3.3	32.5	3070	+ 1.5
19	"	"	"	"	" 5.0	35.9	3060	+ 1.7
20	"	"	"	"	" 15.0	43.1	3060	+ 2.1
21	"	"	"	"	" 33.3	67.2	3060	+ 2.8
22	"	"	"	"	" 50.0	91.3	3040	+ 3.8
※23	"	"	"	"	" 60.0	114.5	3000	+ 5.5
※24	"	"	"	"	" 70.0	163.2	2910	+ 7.1

【0009】

【表1-2】

表1-2

試料 No.	主成分 組成比 (モル%)				添 加 物 (添加モル%)	比抵抗 $\rho_{25}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	B定数 (K)	抵抗変 化率(%)
	Mn	Co	Ni	Cu				
25	46.9	31.2	15.6	8.3	Ta 1.5	32.3	3080	+ 1.3
26	"	"	"	"	W 1.5	32.0	3100	+ 1.9
27	"	"	"	"	Nb 1.5 Ta 1.5	35.1	3100	+ 1.3
28	"	"	"	"	Nb 1.5 W 1.5	34.0	3080	+ 1.6
29	"	"	"	"	Ta 1.5 W 1.5	38.3	3070	+ 1.4
30	"	"	"	"	Nb 1.5 Ta 1.5 W 1.5	43.1	3080	+ 1.4
※31	62.5	15.6	15.6	6.3	0	32.4	2970	+29.3
※32	15.6	62.5	15.6	6.3	0	89.1	2580	+21.1
※33	31.3	31.2	31.2	6.3	0	37.4	2690	+24.4
※34	31.2	15.6	46.9	6.3	0	25.2	2400	+33.3
※35	15.8	15.6	62.5	6.3	0	89.0	2340	+33.1
※36	66.7	8.3	8.3	16.7	0	4.9	2470	+32.4
※37	37.5	37.5	8.3	16.7	0	10.8	2750	+26.0
※38	8.3	66.7	8.3	16.7	0	34.5	1970	+30.1
※39	27.8	27.8	27.7	16.7	0	47.8	2570	+41.2
※40	37.5	8.3	37.5	16.7	0	2.4	1910	+50.1

【0010】尚、表中で※印を付したものは本発明の範囲外のものであり、その他は本発明の範囲内のものである。表1（表1-1および表1-2）より明らかなように、マンガン、コバルト、ニッケル、および銅の各酸化物から成る主成分に添加するニオブ、タンタルおよびタングステンの各酸化物のうち少なくとも1種の組成割合が本発明の範囲内として実施例は、比抵抗が $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ抵抗変化率が5%以下と低いものに対してマンガン、コバルト、ニッケルおよび銅の各酸化物から成る主成分に添加するニオブ、タンタルおよびタングステンの各酸化物のうち少なくとも1種の組成割合が

40 本発明の範囲外の比較例（表中の※）は比抵抗が $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高く、かつ抵抗変化率が5%以上と大きく、或いは比抵抗が $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低いにもかかわらず抵抗変化率が5%以上と大きかった。尚、マンガン、コバルト、ニッケルおよび銅の各酸化物から成る主成分に添加するニオブ、タンタルおよびタングステンの各酸化物のうち少なくとも1種の組成割合が本発明の範囲内とした実施例のサーミスタ定数はサーミスタ用組成物としての実用性に適した値であった。

50 【0011】前記実施例ではマンガンの酸化物として酸化マンガ ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )、コバルトの酸化物として酸化

コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、ニッケルの酸化物として酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ )、銅の酸化物として酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) を用い、またニオブの酸化物として五酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、タンタルの酸化物として五酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、タングステンの酸化物として三酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、マンガンの酸化物の場合を1例にすれば二

酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) を用いるようにしてもよい。

【0012】

【発明の効果】このように本発明によれば、比抵抗が  $100\ \Omega \cdot \text{cm}$  より低く、かつ  $125^\circ\text{C}$  における抵抗変化率が5%以下と低く、経時特性に優れたサーミスタ組成物を提供することができるという効果を有する。